

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-113704

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 75/04
C 0 8 G 18/08
18/10

識別記号
N G J
N G B
N G C
N F S
N F T

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-275559

(22)出願日 平成6年(1994)10月17日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 山下 勇吉

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 仲田 忠洋

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 早野 敏

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 木多 一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐変色性水系ウレタン組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (a) アニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー水分散液、(b) チオエーテル系酸化防止剤水分散液、(c) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤水分散液、(d) ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散液、および(e) メラミン系架橋剤水分散液を混合することにより耐変色性水系ウレタン組成物を製造する(但し、それぞれ固形分重量として(a)100重量部に対して(b)が0.01~1重量部、(c)が0.01~5重量部、(d)が1~50重量部、(e)が0.01~20重量部であり、(a)~(e)の各成分の濃度は、これら成分の混合後における全固形分含量が10~70重量%となるように調整する。)。

【効果】 得られる水系ウレタン組成物によって形成させるフィルムが良好な透明性を有すると共に、熱や光等に対する耐変色性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の(a)～(e)の成分を混合することを特徴とする耐変色性水系ウレタン組成物の製造方法。

(a) アニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー水分散液

(b) チオエーテル系酸化防止剤水分散液

(c) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤水分散液

(d) ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散液

(e) メラミン系架橋剤水分散液

(但し、それぞれ固形分重量として(a)100重量部に対して(b)が0.01～1重量部、(c)が0.01～5重量部、(d)が1～50重量部、(e)が0.01～20重量部であり、(a)～(e)の各成分の濃度は、これら成分の混合後における全固形分含量が10～70重量%となるように調整する。)

【請求項2】請求項1記載の方法により製造された耐変色性水系ウレタン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐変色性水系ウレタン組成物の製造方法に関し、詳しくは、良好な透明性を有しあつ熱および光に対する耐変色性にすぐれたフィルムを形成し得る水系ウレタン組成物を得る方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来からウレタン樹脂は耐衝撃性、耐薬品性、耐磨耗性、耐寒性に優れた樹脂であり、接着、塗料、コーティング材など種々の分野、用途に用いられている。しかし、ウレタン樹脂は熱、光等の外的要因で黄変するという欠点があった。

【0003】このような欠点を解消する試みとして、特開昭61-126122号公報記載の改良技術ではベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、亜リン酸エステル等を添加している。又、特開平2-240170号公報では酸化防止剤、架橋剤を選択することで纖維強化プラスチック(FRP)を安定化することが開示されている。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来の黄変防止技術では、良好な透明性を与えると同時に充分に黄変を防止することのできる水系ウレタン組成物を得ることはできなかった。

【0005】従って、本発明の目的は上記問題点を解消し、良好な透明性を有すると共に熱や光に対する耐変色性にすぐれたフィルムを形成し得る水系ウレタン組成物の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意研究した結果、特定成分の水分散液を夫

々所定の割合で混合することにより上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、以下の(a)～(e)の成分を混合することを特徴とする耐変色性水系ウレタン組成物の製造方法である。

(a) アニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー水分散液

(b) チオエーテル系酸化防止剤水分散液

(c) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤水分散液

(d) ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散液

(e) メラミン系架橋剤水分散液

(但し、それぞれ固形分重量として(a)100重量部に対して(b)が0.01～1重量部、(c)が0.01～5重量部、(d)が1～50重量部、(e)が0.01～20重量部であり、(a)～(e)の各成分の濃度は、これら成分の混合後における全固形分含量が10～70重量%となるように調整する。)

【0008】また、本発明は、上記方法により得られる耐変色性水系ウレタン組成物に関するものである。

【0009】本発明に使用する(a)アニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー水分散液は、分子中にアニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー単独若しくはこれと分子中にアニオン基を有しない末端イソシアネートプレポリマーとの混合物を水に分散させたものであり、好ましくは樹脂分(分子中にアニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマーと分子中にアニオン基を有しない末端イソシアネートプレポリマーとの合計量)100グラム当たり0.001～0.5当量のアニオン基を有するものであると(a)成分の水分散性がよく、乳化剤乃至分散剤を使用しなくとも水分散液を得ることができるので好ましい。

【0010】上記分子中にアニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマーのアニオン基としてはカルボキシル基、スルホン基及びこれらの併用が挙げられるが、好ましくはカルボキシル基が好ましい。

【0011】上記分子中にアニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマーは、従来公知の方法で得ることができ、例えばカルボキシル基の導入を例にとると、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酷酸、2,2-ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基含有ジオール単位を有するポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールをポリオール成分としてポリイソシアネートと反応させて得ができる。

【0012】上記分子中にアニオン基を有する末端イソシアネートプレポリマー及び分子中にアニオン基を有しない末端イソシアネートプレポリマーに使用されるポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールのポリオール成分は平均分子量が500～4000のものが望ましく、又、ポリイソシアネート成分としては特

に限定されず、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート等が挙げられ、中でも脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートが好ましい。

【0013】また、この末端イソシアネートプレポリマーはジアルキルアミン、ジアルキルヒドラジド等で鎖伸長させた末端イソシアネートプレポリマーであってもよく、水分散が可能な範囲内で用途により任意に選択できる。

【0014】本発明に使用する(b)チオエーテル系酸化防止剤水分散液は、合成樹脂用酸化防止剤として公知のチオエーテル系酸化防止剤を、必要に応じて乳化剤乃至分散剤を用いて、若しくは用いることなく水に分散させたものである。かかるチオエーテル系抗酸化剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のチオジプロピオネート類、テトラキス(メチレン-3-ドデシルメルカプトプロピオネート)メタン、4, 4'-チオビス(2-第三ブチル-5-メチルフェニル)-ビス(3-ドデシルメルカプトプロピオネート)等の3-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0015】これらのチオエーテル系抗酸化剤は、固形分重量として(a)100重量部に対して(b)を0.01~1重量部の割合で使用する。

【0016】上記量未満であると耐変色性に劣り、上記量を超えるとフィルム形成の用途に使用した場合透明性に欠ける。

【0017】本発明に使用する(c)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤水分散液は、合成樹脂用紫外線吸収剤として公知のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を、必要に応じて乳化剤乃至分散剤を用いて、若しくは用いることなく水に分散させたものである。かかるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフ

エニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル等が挙げられる。

【0018】これらのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、固形分重量として(a)100重量部に対して(c)を0.01~5重量部の割合で使用する。

【0019】上記量未満であると耐変色性に劣り、上記量を超えるとフィルム形成の用途に使用した場合透明性に欠ける。

【0020】本発明に使用する(d)ビスフェノールA

10 型エポキシ樹脂水分散液は、従来公知のエポキシ樹脂、好ましくはエポキシ当量100~400のエポキシ樹脂を、必要に応じて乳化剤乃至分散剤を用いて、若しくは用いることなく水に分散させたものであり、特に水溶性乃至自己乳化性のエポキシ樹脂を使用するとエポキシ樹脂単独で水分散液とすることができますので好ましく、例えば、ビスフェノールAにエチレンオキサイドを付加して親水性を付与し両末端をエポキシ化させたものなどを水溶性乃至自己乳化性のビスフェノールA型エポキシ樹脂として例示することができる。

20 【0021】これらの(d)ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散液は、固形分重量として(a)100重量部に対して(d)を1~50重量部の割合で使用する。

【0022】ビスフェノールA型エポキシ樹脂は架橋剤として作用するので、上記量未満であると硬化物が安定性に劣り、長時間の屋外曝露に対し割れや崩れが生じるようになり、上記量を超えるとフィルム形成の用途に使用した場合透明性に欠ける。

【0023】本発明に使用する(e)メラミン系架橋剤水分散液は、合成樹脂用架橋剤として公知のメラミン系架橋剤を、必要に応じて乳化剤乃至分散剤を用いて、若しくは用いることなく水に分散させたものであり、メラミン系架橋剤としては特に限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド単位を含む3級メチロールメラミン系架橋剤が好ましく、昭和高分子(株)製のミルベンレジンSM-850等を使用することができる。

【0024】これらの(e)メラミン系架橋剤水分散液は、固形分重量として(a)100重量部に対して(e)を0.01~20重量部の割合で使用する。

40 【0025】上記量未満であると硬化物が安定性に劣り、長時間の屋外曝露に対し割れや崩れが生じるようになり、上記量を超えるとフィルム形成の用途に使用した場合透明性に欠ける。

【0026】本発明に使用する上記(a)~(e)の各成分の濃度は、これらが混合された後において、全固形分含量が10~70重量%、好ましくは20~40重量%となるように調整する。

【0027】固形分含量が上記量未満であると硬化性が悪く、フィルム形成などの用途に使用することができず、又、上記量を超えると相溶性が悪化し、沈殿、ゲル化が起こりやすく、フィルム形成などの用途に使用した

場合、透明性に欠けるようになる。

【0028】(a)～(e)の各成分の濃度の下限は特になく、各成分の固形分重量が上記規定量の範囲内であり、かつ、得られた耐変色性水系ウレタン組成物の全固形分含量が上記範囲内であれば希薄な液でも差し支えない。

【0029】また、(a)～(e)の各成分の濃度の上限も特になく、各成分の固形分重量が上記規定量の範囲内であり、かつ、得られた耐変色性水系ウレタン組成物の全固形分含量が上記範囲内であり、実質的に分散液となっていれば濃厚な液でも差し支えない。

【0030】本発明においては、(a)～(e)の各成分を混合するが、混合の順序は特に制限されず、すべてを同時に混合してもよいし、予め混合しておいた複数の成分を他の成分と混合してもよいし、あるいはまた予め混合しておいた複数の成分同士をさらに混合してもよいが、(d)成分及び(e)成分は硬化剤として作用するので、予め混合した成分を使用する場合には、(a)成分と、(d)成分及び／又は(e)成分は別の系としておくと使用上便宜である。

【0031】なお、混合後直ち（概ね8時間程度以内）に使用するのであれば、(a)成分と、(d)成分及び／又は(e)成分が同一系であっても何等問題となることはないことは勿論のことである。

【0032】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

ポリエステルポリオールを基本骨格にもつカルボキシル基を含有する末端イソシアネートプレポリマー水分散液（旭電化工業（株）製アデカボンタイターHUX-232：樹脂分100グラム当たりカルボキシル基0.07当量：固形分含量30重量%：粘度20cps：pH7.5）100重量部に、チオエーテル系酸化防止剤（旭電化工業（株）製アデカスタブAO-23）水分散液（固形分含量30重量%）0.125重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（旭電化工業（株）製アデカスタブLA-36）水分散液（固形分含量30重量

%）1.25重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散液（旭電化工業（株）製：アデカボンタイターHUX-XW：固形分含量55重量%）を7重量部、メラミン系架橋剤水分散液（昭和高分子（株）製：ミルベンレジンSM-850：固形分含量70重量%）を3重量部混合し、耐変色性水系ウレタン組成物を得た。

【0033】この水系ウレタン組成物をガラス板上に流し、室温にて18時間乾燥させた後、120°Cで30分間乾燥させて膜厚80ミクロンのポリウレタンフィルムを作製した。

【0034】実施例2、比較例1～8

それぞれ下記の表1に示す配合内容で実施例1と同様にしてポリウレタンフィルムを作製した。上記実施例1～2、比較例1～8で得られたポリウレタンフィルムに対して以下の試験を行った。

【0035】透明性試験

120°Cの定温恒温器にフィルムを7日間入れ、目視により、透明で濁りのないものを◎、透明ではあるがやや曇りのあるものを○、曇っているがやや透明性を有するものを△、不透明なものを×として評価した。

【0036】耐熱変色性試験

130°C、140°C、150°Cの定温恒温器にそれぞれフィルムを7日間入れた後、分光光度計にて400ナノメーターの光透過率を測定し、透過率90%以上を◎、80%以上90%未満を○、50%以上80%未満を△、50%未満を×として評価した。

【0037】耐候性試験

ウェザーメーター（サンシャインカーボンアーク型）にて試験し、500時間後、1000時間後、1500時間後、2000時間後の外観を、目視により、平面性に変化のないものを◎、やや変形しているものの実用上問題の無いものを○、クラックや膨れは無いが変形しており実用上支障のあるものを△、クラックや膨れがあるものを×として評価した。また、光沢保持率をグロスマーターで測定した。得られた結果を下記の表1に併記する。

【0038】

【表1】

		実施例		比較例							
		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
(a) 成分	HUX-232 ¹⁾	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100
	HUX-160 ²⁾	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
(b) 成分	AO-23 ³⁾	-	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-
	AO-23 水分散液 ⁴⁾	0.125	0.125	-	-	1.25	-	0.125	0.125	-	-
	AO-88 水分散液 ⁵⁾	-	-	-	-	-	0.75	-	-	-	-
(c) 成分	LA-36 水分散液 ⁶⁾	1.25	1.25	-	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	-	-
(d) 成分	エポキシ樹脂水分散液 ⁷⁾	7	6	7	7	7	7	-	7	-	7
(e) 成分	メラミン系架橋剤水分散液 ⁸⁾	3	1	3	3	3	3	-	-	-	-
透明性試験		◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎
耐熱変色性試験	130 °C×7日間	◎	◎	△	-	-	-	○	○	△	△
	140 °C×7日間	◎	◎	×	-	-	-	○	○	×	×
	150 °C×7日間	○	○	×	-	-	-	△	△	×	×
耐候性試験	500時間後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
	1000時間後	◎	◎	○	◎	◎	○	△	△	△	△
	1500時間後	◎	○	△	◎	◎	○	×	△	×	△
	2000時間後	○	○	×	○	○	△	×	×	×	×
光沢保持率	500時間後	78	63	52	58	60	64	51	57	67	48
	1000時間後	51	47	41	43	45	46	31	46	47	44
	1500時間後	26	25	18	21	24	30	17	20	16	29
	2000時間後	20	20	<5	12	18	22	<5	<5	<5	<5

【0039】1) 旭電化工業(株)製ポリエステルポリオールを基本骨格にもちカルボキシル基を含有する末端イソシアネートポレポリマー水分散液アデカボンタイタ-HUX-232:樹脂分100グラム当たりカルボキシル基0.07当量: 固形分含量30重量%: 粘度20cps:pH7.5

2) 旭電化工業(株)製ポリエーテルポリオールを基本骨格にもちカルボキシル基を含有する末端イソシアネートポレポリマー水分散液アデカボンタイタ-HUX-160:樹脂分100グラム当たりカルボキシル基0.1当量: 固形分含量35重量%: 粘度30cps:pH7.5

3) 旭電化工業(株)製チオエーテル系酸化防止剤アデカスタブAO-23(水に分散せず粉体で使用)

4) 旭電化工業(株)製チオエーテル系酸化防止剤アデカスタブAO-23水分散液(固形分含量30重量%)

5) 旭電化工業(株)製ヒンダードフェノール系酸化防*

30*止剤アデカスタブAO-88水分散液(固形分含量30重量%)

6) 旭電化工業(株)製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤アデカスタブLA-36水分散液(固形分含量30重量%)

7) 旭電化工業(株)製自己乳化性ビスフェノールA型エポキシ樹脂水分散物アデカボンタイタ-HUX-XW(固形分含量55重量%)

8) 昭和高分子(株)製メラミン系架橋剤水分散液ミルベンレジンSM-850(固形分含量75重量%)

40 【0040】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の耐変色性水系ウレタン組成物の製造方法においては、得られる水系ウレタン組成物によって形成させるフィルムが良好な透明性を有すると共に、熱や光等に対する耐変色性に優れているという効果を有している。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁶ C O 9 D 175/04	識別記号 P H T P H V P H W	府内整理番号 F I	技術表示箇所
---	---------------------------------	---------------	--------

(72) 発明者 松岡 勉
東京都荒川区東尾久七丁目 2番35号 旭電
化工業株式会社内